



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>G03F 7/32</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO99/00707</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1999年1月7日 (07.01.99)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/02667 <b>(22) 国際出願日</b> 1998年6月17日 (17.06.98) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/172115 1997年6月27日 (27.06.97) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> クラリアント インターナショナル リミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH] ツェーハー-4132 ムッテンツ1, ロートハウスシュトラッセ61 Muttensz, (CH) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 吉川雄裕 (YOSHIKAWA, Katsuhiko) [JP/JP] 吉田光利 (YOSHIDA, Mitsutoshi) [JP/JP] 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャパン株式会社内 Shizuoka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 鐘尾宏紀, 外 (KANAOKA, Hiroki et al.) 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CN, KR, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT).  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書
<b>(54) Title: DEVELOPING SOLUTION FOR RESISTS</b>  <b>(54) 発明の名称</b> レジスト用現像液  <b>(57) Abstract</b> A developing solution for resists which is excellent in the wetting of resist films and dissolution selectivity between exposed and non-exposed areas, is free from foaming, and can give a resist pattern excellent in developing uniformity, residual film characteristics and pattern form even by development with a small amount of a developing solution, i.e., which is lowered in process dependence of development and does not exert any adverse effect on the performance of a resist. This developing solution is one prepared by adding 10 to 500 ppm of a propylene oxide/ethylene oxide block copolymer surfactant to a developing solution for resists which is free from metal ions and contains an organic base as the developing agent. The propylene oxide/ethylene oxide block copolymer surfactant is suitably one represented by the general formula (I): $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ or the general formula (II): $\text{HO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_p-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_q-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_r\text{H}$ (wherein k, m, n, p, q and r are each independently an integer), and it is preferable with respect to the copolymers represented by the general formula (I) that the polypropylene oxide segment has a molecular weight of 900 to 3500 and the proportion of the ethylene oxide units be 10 to 30 wt.%. The developing solution is favorably usable for the development of positive resists.		

## (57)要約

レジスト膜への濡れ性、露光部と非露光部の溶解選択性が良好で、泡の発生がなく、現像液の少量使用による現像においても現像均一性、残膜特性、パターン形状の良好なレジストパターンを得ることができ、よって現像のプロセス依存性が少なく、かつレジストの性能に悪影響を与えないレジスト用現像液である。このレジスト用現像液は、金属イオンを含まない有機塩基を主剤とするレジスト用現像液に、プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤を10～500 ppm添加含有してなるものである。プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤としては、一般式(I)： $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ 、あるいは一般式(II)： $\text{HO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_p - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_q - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_r\text{H}$ (式中、k、m、n、p、q、rはそれぞれ同じか異なる整数を表わす。)で示される共重合体が良好に用いられ、一般式(I)で表わされる共重合体においては、共重合体中のポリプロピレンオキサイドの分子量が900～3500であり、かつエチレンオキサイドの割合が10～30重量%であることが好ましい。また、この現像液は、ポジ型レジストの現像に好ましく使用できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	CE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	CH	ガナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

## 明 細 書

## レジスト用現像液

## 5 技術分野

この発明は、レジスト用現像液、更に詳しくは、レジスト膜への濡れ性が良好で、泡の発生がなく、現像液の少量使用による現像においても現像均一性、残膜特性、パターン形状の良好なレジストパターンを得ることができ、かつレジストの性能に悪影響を与えない、好ましくはポジ型フォトレジストの現像に用いることができるレジスト用現像液に関する。

## 背景技術

従来、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、液晶表示素子、カラーフィルター、プリント配線板、印刷板などを製造する場合、基板に対する選択的エッチングあるいは拡散処理等のため、または画素の形成等のため、フォトリソグラフィー技術が用いられている。フォトリソグラフィー技術を用いてレジスト画像を形成する方法としては、通常紫外線、X線、電子線などの活性光線に感応する放射線感応性組成物、いわゆるフォトレジストを基板にスピンコート、ローラーコート、浸漬法等周知あるいは公知の方法で塗布し、紫外線、電子線、X線等の放射線により露光した後、アルカリ性現像液を用いて現像する方法がとられている。このフォトレジストにはポジ型とネガ型があり、前者は露光部が現像液に溶解するが、非露光部が溶解しないタイプであり、後者は逆のタイプである。

近年電子工業が目覚ましく発展し、これに伴い半導体素子の高集積度

化が要求されるようになり、レジストも高解像度のものが要求され、レジストとして解像力の優れたポジ型フォトレジストが多用されるようになっている。ポジ型フォトレジストの代表的なものとしては、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と感光剤であるナフトキノンジアジド化合物とからなるキノンジアジドタイプのフォトレジスト、化学増幅型レジストが  
5 挙げられる。一方、半導体素子などを製造する場合には、現像液として金属イオンを含有するアルカリ性水溶液を用いると製品特性に悪影響が  
10 であるため、金属イオンを含まない塩基、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム（IBM「Technical Disclosure Bulletin」第13巻、第7号、  
第2009頁、1970年）や水酸化2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム（コリン）（米国特許第4239661号）などの有機塩基の水溶液が現像液として用いられている。

ところで、フォトレジストの現像法には、浸漬現像法、スプレー現像法、パドル現像法、揺動現像法、静止現像法等種々の方法が知られており、集積回路の製造においては現像法としてパドル現像法が広く採用されている。パドル現像法では現像液のレジスト膜に対する濡れ性が重要であり、特に近年ウエハーが大口径化し、大口径のウエハーで均質、かつ良質の微細レジスト画像を得るためには、更に現像液の濡れ特性の重要性が増している。また、良質の微細レジスト画像を得るためには、  
15 レジスト膜と現像液との現像時間を厳しく制御することも極めて重要である。なぜなら、短時間の現像では本来現像によって除去されるべき露光部が十分に除去されず、膜残りが発生し、反対に長時間の現像ではレジストと基板との接着性が低下し、未露光部の基板界面でのアンダーカットが入り、歩留りが急速に低下するからである。また現像液の濡れ性が  
20 悪いと、ウエハー全体において現像剤とレジスト膜との接触時間を同一にすることが難しく、このためウエハー全体の均一な現像が難しいとい

う問題もある。通常レジスト現像液にはアルカリ水溶液が用いられているが、界面活性剤を用いない場合現像液のレジストに対する濡れ性は良  
くなく、このため現像液の濡れ性を改善する目的で現像液中に界面活性  
剤を添加することが提案され（例えば特開昭58-57128号公報、  
5 特開昭62-32453号公報、特開平1-257846号公報等）、  
実用化もされている。

しかし、現像液に界面活性剤を添加した場合泡が生じ易く、この泡に  
よりレジストと現像液との接触が阻害され、膜残りなど現像不良が発生  
することがある。この泡の消泡のために消泡剤を現像液に添加すること  
10 も行われている（例えば、特開昭49-91177号、特開昭59-1  
82444号）が、シリコン系消泡剤のように効果の著しいものは、現  
像不良を起こし易い、あるいは一時的な消泡効果は認められるものの持  
続性がないという問題がある。また、ポジ型フォトリソ用現像液に  
界面活性剤を加えた場合感度が高くなり、未露光部の減膜量も多くなる  
15 という問題がある。また界面活性剤の添加により現像液の溶解力が向上  
し、未露光部の溶解速度が速くなり、結果的にレジスト膜の露光部と未  
露光部との溶解度差が落ち、溶解コントラストの低下が起こり、結果と  
して現像後のレジスト形状が矩形でなく台形となり、画像品質が損なわ  
れるという問題点もある。更に、添加する界面活性剤の溶解性も重要な  
20 要件である。これは、界面活性剤が未溶解のまま現像液中に存在すると  
、固体状あるいはゲル状物の未溶解物が、半導体回路作成時の汚染（所  
謂コンタミ）源となったり、レジストパターンの欠陥の原因となったり  
するからである。

このように、レジスト用現像液には、（１）露光部と未露光部との溶  
25 解コントラストが高く、（２）レジスト表面に対する濡れ性が良く、（  
３）現像域全体にわたる現像均一性に優れ、（４）泡が発生しにくく、

また発生したとしても速やかに消泡し、（５）現像時の温度、時間、方法等のプロセス依存性が少なく、（６）レジストの特性に悪影響を与えず、（７）現像液添加成分の溶解性が良好であり、（８）少量の添加成分の使用によって良好な特性を得ることができる等種々の条件を満たすことが必要である。

更に近年環境問題の意識の高まりがあり、これに対処すべく廃液の絶対量を減らす観点から、また経済的観点からも出来るだけ使用現像液量を削減するという要求も強くなってきている。

本発明の目的は、このようなレジスト用現像液に要求される諸特性を満たす現像液を提供すること、即ちレジスト膜への濡れ性、露光部と非露光部の溶解選択性が良好で、泡の発生がなく、現像液の少量使用による現像においても現像均一性、残膜特性、パターン形状の良好なレジストパターンを得ることができ、よって現像のプロセス依存性が少なく、かつレジストの性能に悪影響を与えない、少ない使用量で現像可能なレジスト用現像液を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、金属イオンを含まない有機塩基を主剤とするレジスト用現像液に対し、プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤を特定量添加含有せしめることにより、上記目的を達成することができることを見出し、本発明をなしたものである。

すなわち、本第一の発明は、プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤を１０～５００ｐｐｍ含有することを特徴とする金属イオンを含まない有機塩基を主剤とするレジスト用現像液である。

また、本第二の発明は、上記第一の発明のレジスト用現像液において、プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤が、下記一般式（I）で示されるプロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合体であることを特徴とするレジスト用現像液である。

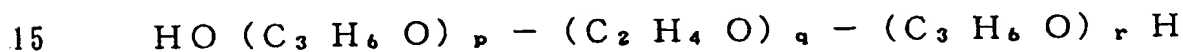
一般式（I）



（式中  $k$ 、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ同じか異なる整数を表わす。）

また、本第三の発明は、上記第一の発明のレジスト用現像液において、プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤が、下記一般式（II）で示されるプロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合体であることを特徴とするレジスト用現像液である。

一般式（II）



（式中、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  はそれぞれ同じか異なる整数を表わす。）

また、本第四の発明は、上記第二の発明において、一般式（I）で表わされるプロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合体中のポリプロピレンオキサイドの分子量が900～3500であり、かつポリエチレンオキサイドの割合が10～30重量%であることを特徴とするレジスト用現像液である。

また、本第五の発明は、上記第一から第四の発明において、レジスト用現像液が、ポジ型レジスト用現像液であることを特徴とするものである。

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明のレジスト用現像液においては、アルカリ成分として金属イオ

ンを含まない有機塩基が用いられる。レジスト用現像液のアルカリ成分として金属イオンを含まない有機塩基を用いることは、従来から公知であり、本発明においては、これら公知の金属イオンを含まない有機塩基の何れをも用いることができる。

5      本発明において用いることができる金属イオンを含まない有機塩基を例示すると、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)、水酸化2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム (コリン) などの低級アルキル第四級アンモニウム塩基; モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどの直鎖または分岐状のアルキル基あるいはアリール基置換の第一級、第二級または第三級アミン; エタノールアミンのようなアルカノールアミン; 1, 3-ジアミノプロパンのようなアルキレンジアミン; 4, 4'-ジアミノジフェニルアミンのようなアリールアミン; ビス- (ジアルキルアミノ) イミンのようなイミン類; ピロール、ピロリジン、  
10      ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、オキサゾール、チアゾールのような複素環式塩基などが挙げられる。これらの中で特に好ましいものは、水酸化テトラメチルアンモニウム及び水酸化2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムである。上記金属イオンを含まない有機塩基は、それぞれ単独で用いても、2種以上を組み合わせ  
15      て用いてもよい。またその濃度は、1重量%~10重量%、好ましくは1.5重量%~5.5重量%の範囲で使用する事ができる。

本発明のレジスト用現像液に用いられる界面活性剤は、プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤である。プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤とし  
20      ては、代表的には、  
25      一般式 (I) :



$$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$$
で示されるノーマルタイプのプロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合体と、一般式 (II) :

$$\text{HO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_p - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_q - (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_r\text{H}$$
5 5で示されるリバースタイプのプロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合体が挙げられ、本発明においては、これらのいずれのものをも用いることができる。なお、ここで  $k \sim r$  はそれぞれ同じか異なる整数を表わす。また、本発明においては、本発明の目的を達成することができれば、上記一般式で示されたもの以外のプロピレンオキサイド  
10 エチレンオキサイドブロック共重合体を用いてもよい。

上記一般式 (I) 又は (II) で示されるプロピレンオキサイドエチレンオキサイド共重合体は、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの各重合度 (分子量) により、界面活性剤の現像液への溶解性、現像液の起泡性、レジスト表面の濡れ性等が影響を受ける。これら特  
15 性の影響は、界面活性剤の添加量によっても異なるが、例えば添加量を 100 ppm 程度とする場合、一般式 (I) で示される共重合体においては、一般的には共重合体中のポリプロピレンオキサイドの分子量が 900 ~ 3500 で、かつポリエチレンオキサイドの割合が 10 ~ 30 重量%であるものが好ましい結果を与える。共重合体中のポリプロピレン  
20 オキサイドの分子量が 900 より少ないとレジストへの濡れ性が劣り、また分子量が 3500 を越えると現像液への溶解性が悪くなる。また、共重合体中のポリエチレンオキサイドに関しては、共重合体中 10 重量%未満であると現像液への溶解性、濡れ性などの問題が生じ、また 30 重量%を越えると現像液への溶解性は良好であるが消泡性に問題が生じ  
25 、現像均一性、残膜特性、レジスト特性、レジストパターン形状、感度、最少現像液量のいずれかに問題が発生し、好ましくない。また、一般

式 (II) で示されるリバースタイプのものにおいては、ポリエチレンオキサイドが分子の中央部に位置するためと思われるが、ノーマルタイプのものに比べ、分子内のポリエチレンオキサイドの含有割合が更に多くても、例えば添加量 50 ppm とした場合、50 重量%以上となった場合にも消泡性は良好で、好ましい結果を得ることができる。なお、リバースタイプのプロピレンオキサイドエチレンオキサイド共重合体は、耐薬品性がノーマルタイプのものに比べ優れているという特徴も有している。何れにしても、共重合体中のポリプロピレンオキサイドの分子量及びポリエチレンオキサイドの含有割合は、共重合体の添加量により最適の結果が得られるように適宜選択すればよい。

また、界面活性剤の添加量としては 10 ~ 500 ppm の添加量である場合上記諸特性を満たす現像液を得ることができるが、一般的には 10 ~ 200 ppm が好ましい。

更に、本発明の現像液には、従来からレジスト用現像液に用いられることが知られている、湿潤剤、安定剤、溶解助剤、残膜あるいはスカム防止剤などの添加剤を適宜使用することができる。これらの添加剤としては、例えば、プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤以外のノニオン、アニオン、カチオン界面活性剤、一価アルコール、ポリヒドロキシ化合物などが挙げられる。

本発明の現像液は、従来より公知のポジ型あるいはネガ型フォトレジストのいずれにも適用することができるが、ポジ型フォトレジストに対して特に好ましく用いることができる。本発明の現像液が適用できるフォトレジストの代表的なものを挙げると、ポジ型としては、ノボラック樹脂のようなアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤を含む組成物、化学増幅型レジストなどが、またネガ型としては、ポリケイ皮酸ビニル等の感光性基を有する高分子化合物を含むもの、芳香族アジド化合

物を含有するもの、あるいは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物含有組成物、ジアゾ樹脂を用いるもの、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物、化学増幅型ネガレジスト等が挙げられる。

- 5        また、本発明の現像液は、従来公知の現像法のいずれの現像法においても使用することができるが、特にパドル現像法、静止現像法等において使用する場合により改善された特性が示されるため、これらの現像法で用いることが好ましい。

10      発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において、%はいずれも重量%を表わす。

実施例 1 ～ 11

- 15        水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を、濃度が 2.38% となるように純水に溶解し、この液に共重合体中のポリプロピレンオキサイド (PO) の分子量とポリエチレンオキサイド (EO) の含有割合が表 1 に記載のポリプロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合体 (ノーマルタイプ) を各々 100 ppm 添加して、実施例 1 ～ 11
- 20        の現像液を作成した。

これら現像液の表面張力、起泡性、濁り、レジスト相対感度、現像後のレジスト形状、露光マージン、現像均一性について以下の条件で試験を行って、現像液の評価を行い、表 1 に記載の結果を得た。

(レジスト膜サンプルの作成)

- 25        現像液の評価のために用いたサンプルは、レジストとして、ナフトキノンジアジド系感光剤とノボラック樹脂を基本構成にしたポジ型フォト

レジストAZ-7800（クラリアント社製）を用い、HMDS処理をした6インチシリコンウエハー基板に、プレバーク後の膜厚が1.07  $\mu\text{m}$ となるようにスピンコートし、90℃で60秒間ホットプレート上でバークし、NA:0.50のi線ステッパーを用いて露光し、110℃で60秒間ホットプレート上でポストエクスポージャーバーク（PEB）を行った。

（現像条件及び現像後処理）

現像は、上記レジスト膜サンプルを、60秒間、23℃においてパドル現像により処理した後、純水によるリンス、スピン乾燥を行った。なお、現像液の使用量は15mLとした。

（表面張力）

現像液サンプルの表面張力は、表面張力測定装置（協和界面科学社製）を用いて、標準条件にて測定した。

（起泡性、消泡性）

現像液を同一条件にて振盪後静置し、起泡の状態及び消泡性を目視にて観察した。

（濁り）

現像液に界面活性剤を添加し、40℃における透明性を目視にて観察した。

（レジスト相対感度）

約1cm平方の露光エリア（レチクルを介することなく露光）のレジストが完全に溶解した時の露光エネルギーを感度（ $E_{th}$ ）とし、以下に示す実施例1の現像液の感度を100とし、相対比として表わした。

（レジスト形状）

スピン乾燥後のレジストの断面形状を、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。

## (露光マージン)

レジストをレチクルを介して露光し、PEB、現像処理を行った後、  
0.50  $\mu\text{m}$ のパターンをSEMで観察し、寸法を測定する。0.50  
 $\mu\text{m}$ の寸法が得られた時の露光量 ( $E_{op}$ ) を  $E_{th}$  で割った数値により露  
5 光マージンを判断した。このとき数値が1.5を越えたものを「良好」  
と判断した。

## (現像均一性)

$E_{th} - 5\% E_{th}$  の露光量でウェハ全面を露光したときの現像仕上  
り (ウェハ全体の現像ムラの状態) を目視にて観察した。

## 10 比較例1～7

界面活性剤を添加しない、あるいはプロピレンオキサイドエチレンオ  
キサイドブロック共重合体として表1の比較例2～7に記載のプロピレ  
ンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合体 (ノーマルタイプ)  
を各々100 ppm添加することを除き、実施例1～11を繰り返し行  
15 って、比較例1～7の現像液を作成した。比較例1～7の現像液を用い  
、実施例1～11と同様の方法により試験を行い、表1に記載される結  
果を得た。

なお、以下の表中において、○は良好を、△はやや劣るが使用可能を  
、×は不良を示す。また、以下表中の「PO分子量」は、共重合体中の  
20 ポリプロピレンオキサイドの分子量、「EO含有率」は、共重合体のエ  
チレンオキサイドの含有割合である。

5

10

15

20

表 1

	P.O. 分子量	EO 含有率 (重量%)	添加量 (ppm)	表面張力 (dyne/cm)	起泡性 消泡性	濁り	レジスト 相対感度	レジスト 形状	露光 マージン	現像 均一性	合 格 評 価
実施例 1	950	10	100	47.2	○	○	100	○	○	○	○
2	950	30	100	46	△	○	102	○	○	△	△
3	1100	10	100	46.5	○	○	100	○	○	○	○
4	1100	20	100	46.1	○	○	103	○	○	○	○
5	1200	20	100	45.2	○	○	103	○	○	○	○
6	1200	30	100	46.8	○	○	103	○	○	○	○
7	1750	10	100	42.3	○	○	102	○	○	○	○
8	1750	20	100	44.5	○	○	102	○	○	○	○
9	2500	10	100	41.3	○	○	102	○	○	○	○
10	2500	20	100	43.8	○	○	104	○	○	○	○
11	3250	30	100	41.5	○	○	105	○	○	○	○
比較例 1	—	—	—	72.0	○	○	108	○	○	×	×
2	950	40	100	44.3	×	○	103	○	○	×	×
3	1200	40	100	48.6	×	○	105	○	○	×	×
4	1750	40	100	46.4	×	○	103	○	○	×	×
5	3850	10	100	—	○	×	—	—	—	—	×
6	3850	20	100	—	○	×	—	—	—	—	×
7	3850	70	100	41.8	×	○	108	○	○	×	×

25

表中、比較例 1 は界面活性剤を含有していないため表面張力の値も高く、レジスト面に対する濡れ性が悪く、15 mL の現像液使用量では 6

インチウエハー全面に現像液が均一にいきわたらないか、あるいは均一にいきわたったとしても現像時間を厳密に制御できないなどの理由で、現像均一性で劣る結果となった。

また、表中「濁り」が「×」とされたもの（比較例 5、6）は、現像液中に濁りの原因となる未溶解物があり、これが現像残渣、あるいはパターン欠陥の原因となるため試験をするまでもなく現像液として用いることができないものである。このため、表中「濁り」が「×」とされたものについては、各特性についての試験は特に行わなかった。

更に、表中「起泡性、消泡性」が「×」となったもの（比較例 2、3、4、7）については、レジスト表面と現像液との間に気泡が存在し、この気泡がすぐに消失しないため、その部分のレジストが現像されないか、あるいは他の部分と現像時間が異なるため現像均一性が不良となった。

#### 実施例 12～16

水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）を 2.38% 含有する純水に、共重合体中のポリプロピレンオキシド（PO）の分子量が 1750 で、かつポリエチレンオキシド（EO）の含有割合が 20% であるポリプロピレンオキシドエチレンオキシドブロック共重合体（ノーマルタイプ）を、表 2 に記載の添加量で添加して、実施例 12～16 の現像液を作成した。実施例 12～16 の現像液を用い、実施例 1～11 と同様の方法により試験を行い、表 2 に記載される結果を得た。

#### 比較例 8 及び 9

界面活性剤の添加量が 1000 ppm または 2000 ppm であることを除き実施例 12～16 と同様にして、比較例 8 および 9 の現像液を作成した。実施例 1～11 と同様の方法により試験を行い、表 2 に記載される結果を得た。

表 2

	PO 分子量	EO 含有率 (重量%)	添加量 (ppm)	表面張力 (dyne/cm)	起泡性 消泡性	濁り	レジスト 相対感度	レジスト 形状	露光 マージン	現像 一性	総合 評価
実施例 1 2	1750	20	10	47.8	○	○	105	○	○	○	○
1 3	1750	20	50	45.7	○	○	103	○	○	○	○
1 4	1750	20	100	44.5	○	○	102	○	○	○	○
1 5	1750	20	200	42.7	○	○	100	○	○	○	○
1 6	1750	20	500	41.7	○	○	98	○	○	○	○
比較例 8	1750	20	1000	40.8	○	×	90	—	—	—	×
9	1750	20	2000	39.7	○	×	82	—	—	—	×

表中、「濁り」が「×」とされたもの（比較例 8、9）については、比較例 5、6 と同様の理由により、各特性についての試験は行わなかつ



た。

#### 実施例 17 及び 18

水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を、濃度が 2.38 %  
となるように純水に溶解し、この液に表 3 に記載のプロピレンオキサ  
5 ドエチレンオキサイドブロック共重合体 (リバースタイプ) を 50 p p  
m 添加して、実施例 17 及び 18 の現像液を作成した。この現像液を用  
い実施例 1 ~ 11 と同様の方法により試験を行い、表 3 に記載される結  
果を得た。

表 3

	PO 分子量	EO 含有率 (重量%)	添加量 (ppm)	表面張力 (dyne/cm) (at 100ppm)	起泡性 消泡性	濁り	レジスト 相対感度	レジスト 形状	露光 マージン	現像 場一性	総 評価
実施例 17	950	50	50	51.1	○	○	102	○	○	○	○
18	2500	20	50	44.4	○	○	102	○	○	○	○

25 上記各実施例及び比較例から明らかなように、本発明の現像液においては、少量の界面活性剤の添加により、従来からレジスト用現像液に要

- 求されていた諸特性を満たす現像液を得ることができることが分かる。
- また、界面活性剤無添加の現像液と比べ、本発明の現像液の表面張力は著しく改良され、現像液のレジスト膜に対する濡れ性が改善されたことにより、本発明の現像液を用いた場合には、界面活性剤を含まない現像液を用いる場合に比べ現像液の使用量は約 1 / 3 程度で済むことがわかった。

#### 発明の効果

- 上記したように、本発明のレジスト用現像液は、泡の発生がなくまた泡が発生したとしても速やかに消泡し、かつ界面活性剤の溶解性、現像均一性、残膜特性、レジストパターン形状、感度を良好に保ちつつ、現像液使用量の低減が可能となるという効果を有する。

#### 産業上の利用可能性

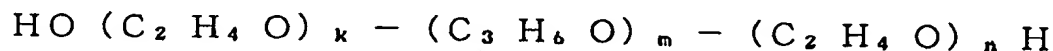
- 本発明のレジスト用現像液は、半導体集積回路素子などを製造する際のレジスト画像形成時にフォトリソを現像するための現像剤として用いられる。

## 請 求 の 範 囲

1. プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤を10～500ppm含有することを特徴とする金属イオンを含まない有機塩基を主剤とするレジスト用現像液。

2. 上記プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤が、下記一般式(I)で表わされるプロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項載のレジスト用現像液。

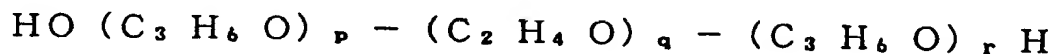
一般式(I)



(式中、k、m、nはそれぞれ同じか異なる整数を表わす。)

3. 上記プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合系界面活性剤が、下記一般式(II)で表わされるプロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項載のレジスト用現像液。

一般式(II)



(式中、p、q、rはそれぞれ同じか異なる整数を表わす。)

4. 上記一般式(I)で表わされるプロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロック共重合体中のポリプロピレンオキサイドの分子量が900～3500であり、かつポリエチレンオキサイドの割合が10～30重量%であることを特徴とする請求の範囲第2項載のレジスト用現像液。

5. レジスト用現像液が、ポジ型レジスト用現像液であることを特徴とする請求の範囲第1～4項のいずれか1項に記載のレジスト用現像液。